

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-3047

(P2000-3047A)

(43)公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 03 F 7/075	5 1 1	G 03 F 7/075	5 1 1 2 H 0 2 5
G 02 B 5/20	1 0 1	G 02 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 02 F 1/1335	5 0 5	G 02 F 1/1335	5 0 5 2 H 0 9 1
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 21 頁)

(21)出願番号	特願平10-169880	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成10年6月17日 (1998.6.17)	(72)発明者	津島 宏 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ イント株式会社内
		(74)代理人	100062144 弁理士 青山 茂 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いるパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 露光時間を短縮し、カラーフィルターや半導
体などの生産性を上げるための、感光性樹脂組成物およ
びそれを用いるパターン形成方法の提供。

【解決手段】 a) 重量平均分子量10,000以上のポリシ
ラン、および
b) 粒径1~30nmの銀コロイド
を含有する感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 重量平均分子量10,000以上のポリシリラン、
b) 粒径1~30nmの銀コロイドを含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 前記銀コロイド(b)が、化学的還元法により得られた銀コロイド粒子を含有するオルガノゾルの状態で供給されることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

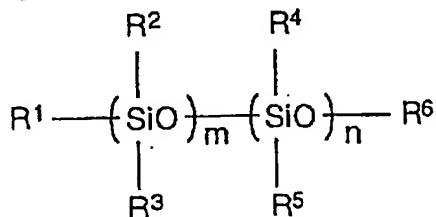
【請求項3】 前記銀コロイド(b)が、可視光および/または紫外光領域に吸収を有することを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 前記銀コロイド(b)の色が、黄色であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 c) ハロゲン置換されていてよい炭素数5~12の脂肪族もしくは芳香族炭化水素、またはエーテルから成る群より選択され、かつ前記ポリシリラン(a)を溶解し得る有機溶媒をさらに含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 d) 式:

【化1】



〔式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、ハロゲン原子またはグリシジル基で置換されていてよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換されていてよい炭素数6~12の芳香族炭化水素基、および炭素数1~8のアルコキシ基からなる群より選択される基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよい。mおよびnはそれぞれ整数であり、(m+n)≥1を満たすものである。〕で示される構造のシリコーンオイルをさらに含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項7】 e) 光ラジカル発生剤または酸化剤をさらに含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】 (i) 基材、および(ii) 該基材上に被覆された請求項1記載の感光性樹脂組成物の塗膜を含む感光性材料。

【請求項9】 A) 請求項1記載の感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥して感光層を形成する工程、
B) 前記感光層を紫外光および/または可視光を発生する光源で選択的に露光することにより、前記感光層の露光部に機能性パターンに対応する潜像を形成する工程、
および

C) 前記潜像を処理して機能性パターンを得る工程を含む機能性パターン形成方法。

【請求項10】 前記工程C)の後で、さらに

D) 前記感光層において、直前の工程で得られた機能性パターンとは異なる領域に別の機能性パターンの潜像が得られるように、紫外線および/または可視光を発生する光源で選択的に露光した後、潜像を処理する工程を少なくとも1回含む請求項9記載の機能性パターン形成方法。

【請求項11】 前記工程C)における潜像の処理が、潜像に染料および/または顔料を含有する着色液を付与して行われることを特徴とする請求項9記載の機能性パターン形成方法。

【請求項12】 前記工程C)における潜像への着色液の付与が、前記着色液を塗布または浸漬することである請求項1記載の機能性パターン形成方法。

【請求項13】 前記工程D)における潜像の処理が、直前の工程で使用した染料および/または顔料とは異なる染料および/または顔料を含有する着色液を用いて行われることを特徴とする請求項10記載の機能性パターン方法。

【請求項14】 前記基材として透明電極を設けた基板を用い、かつ前記着色液として染料および/または顔料を含む電着可能な溶液を用いることにより電着法によって潜像を処理する請求項12記載の機能性パターン形成方法。

【請求項15】 前記着色液が、染料および/または顔料を含む金属酸化物のゾルである請求項12記載の機能性パターン形成方法。

【請求項16】 前記着色液が、染料含有水溶液である請求項12記載の機能性パターン形成方法。

【請求項17】 前記着色液が、シランカップリング剤および界面活性剤を含有することを特徴とする請求項11~16のいずれかに記載の機能性パターン形成方法。

【請求項18】 請求項11~17のいずれかに記載の方法により形成される着色パターン。

【請求項19】 透明基材上に、請求項18記載の着色パターンを含むカラーフィルター。

【請求項20】 前記工程C)における潜像の処理が、顔料または染料を含まない金属酸化物のゾルに該潜像を含む感光性材料を浸漬するかまたは前記潜像上に金属酸化物のゾルを塗布することによって行われ、その結果、前記潜像部位に機能性無機薄膜パターンが付与されることを特徴とする請求項9記載の機能性パターン形成方法。

【請求項21】 前記工程C)において、潜像の処理が、潜像を有する感光層を含む基材全体をアルカリ性の水溶液に浸漬して、前記露光部を現像して行われることを特徴とする請求項9記載の機能性パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

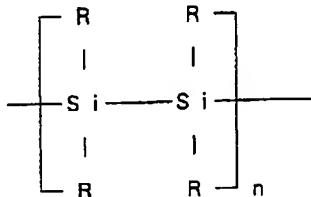
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶を光シャッターとする液晶ディスプレイのカラー表示のために、通常、カラーフィルターが使用されている。カラーフィルターの製造方法の一つに着色パターン形成方法がある。この方法は、精細度のカラーフィルターを製造することができることから、最も望ましい方法とされている。これまでに本発明者らは、有機ポリシランを含有する感光性樹脂組成物を用いる着色パターン形成方法を開発してきた（特開平5-273410号公報および特公平6-258516号等）。有機ポリシラン：

【化2】



は、紫外線照射により、-Si-Si-が分解してシラノール基（-Si-OH）を発生し、このシラノール基を用いて染料等と反応させることにより着色したり、他の機能を付与したりすることができる。上記発明はいずれも、有機ポリシランのこの光分解反応を利用したものであって、例えば、特開平5-273410号公報には、紫外線照射後の感光性材料を、選定された染料や顔料を含有する金属アルコキシドを原料とした着色ゾルを用いて浸漬することにより、パターン部を着色する方法が開示されている。また、特願平5-47782号には、透明導電膜上のポリシランの照射部分に染料や顔料を含んだ電着液を用いて着色パターンを形成する、カラー液晶ディスプレー用カラーフィルターの製造方法が開示されている。

【0003】しかしながら、上記公報等に記載の方法の問題点は、使用する感光性樹脂組成物の感度が低いため、長時間の露光を必要とすることである。この問題点は、上記組成物中に、増感剤等の添加剤を加えることにより改善されるが、カラーフィルターの製造プロセスでは、逐次着色工程を繰り返すことによる感度低下がさらに生じ得る。さらに、上記方法において使用する感光性樹脂組成物は、従来、紫外線領域の光に感応することから、紫外線を放出する光源を用いて露光を行う。そのため、例えば、上記方法によりカラーフィルターを製造する場合、フォトマスクの基材として通常、紫外線領域での透過率が高い石英板を使用するが、石英板は高価であるため、コストが安価なソーダガラスの使用が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決し、有機ポリシランの光分解反応の感度を

高め、かつ感光性領域を可視光域まで拡大したポリシラン系感光性樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力した結果、可視光領域の光を吸収し得る銀コロイドを感光性樹脂組成物中に含有することで、上記問題点を解決するに至った。従って、本発明は、

- a) 重量平均分子量10,000以上のポリシラン、
- b) 粒径1～30nmの銀コロイドを含有する感光性樹脂組成物を提供する。本発明の感光性樹脂組成物は、任意に、
- c) ハロゲン置換されていてよい炭素数5～12の脂肪族もしくは芳香族炭化水素、またはエーテルから成る群より選択され、かつ前記ポリシラン（a）を溶解し得る有機溶媒

- d) 特定の式で表されるシリコーンオイル、および／または
- e) 光ラジカル発生剤または酸化剤をさらに含み得る。本発明において、前記ポリシラン（a）は前記有機溶媒（c）に可溶であることを特徴とする。

【0006】本発明は、また、上記感光性樹脂組成物を利用して機能性パターンを形成する方法も提供する。すなわち、本発明の第2の態様である機能性パターン形成方法は、前記感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥して感光層を形成した後、前記感光層を紫外光および／または可視光を発生する光源で選択的に露光することにより、前記感光層の露光部に機能性パターンに対応する潜像を形成し、その潜像を処理することから構成される。本発明において、前記潜像を染料および／または顔料を含有する着色液によって処理することにより、着色パターンを得ることができる。前記染料および／または顔料を含有する着色液としては、

- ①染料および／または顔料を含む電着可能な溶液、②染料および／または顔料を含有する金属酸化物のゾル、あるいは③染料含有水溶液のいずれかを用いて行われる。前記機能性パターン形成方法において、所望により、その後、前記感光層において、直前の工程で得られた機能性パターンとは異なる領域に別の機能性パターンに対応した潜像が得られるように、紫外線および／または可視光を発生する光源で選択的に露光した後、直前の工程とは別の手段を用いて潜像を処理する工程を少なくとも1回含むことにより、多機能性パターンの形成も可能である。ここで、前記潜像の処理を上記①～③を用いて行うと、多色パターンが形成される。この方法によれば、カラーフィルターの提供も可能である。

【0007】さらに、本発明は、前記感光性樹脂組成物を用いた無機薄膜パターンまたは半導体用レジストのような機能性パターン形成方法も提供する。

【0008】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、粒径1～

30nmの微粒子状の銀コロイドを含有することにより、従来のポリシラン系感光性樹脂組成物に比べ、光反応性が飛躍的に向上する。本発明の感光性樹脂組成物は、紫外光のみならず、可視光領域の光にも感応することから、感光波長領域の拡大によって高感度化が達成される。従って、本発明の感光性樹脂組成物を用いると、露光時間が短縮でき、結果として、カラーフィルター等の生産効率を高めることができ。また、本発明の感光性樹脂組成物は、精細なパターン形成が可能であることから、カラーフィルターの製造のみならず、セラミック薄膜やレジスト薄膜のような微細なパターン形成を要する半導体用薄膜としても利用できる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
＜感光性樹脂組成物＞本発明の感光性樹脂組成物は、基本的に、ポリシラン（a）、銀コロイド（b）、有機溶媒（c）を含有する。また、本発明の感光性樹脂組成物は、前記必須成分に加えて、シリコーンオイル（d）、光ラジカル発生剤および／または酸化剤（e）を含んでいてもよい。

【0010】a) ポリシラン

本発明で使用するポリシラン（a）としては、ネットワーク状または鎖状のポリシラン、あるいはそれらの混合物が挙げられる。感光性材料としての機械的強度を考慮すると、ネットワーク状ポリシランが最も好ましい。

【0011】本発明で使用するのに適したポリシランの重量平均分子量は、10000以上であることが好ましい。10000未満では、本発明の効果が得られないからである。

【0012】一般に、ネットワーク状ポリシランであるか鎖状ポリシランであるかは、ポリシラン中に含まれるSi原子の結合状態によって区別される。すなわち、ネットワーク状ポリシランとは、隣接するSi原子と結合している数（結合数）が、3または4であるSi原子を含むポリシランである。これに対して、鎖状のポリシランでは、Si原子の、隣接するSi原子との結合数は2である。通常Si原子の原子価は4であるので、ポリシラン中に存在するSi原子の中で結合数が3以下のものは、Si原子以外に、炭化水素基、アルコキシ基または水素原子と結合している。このような炭化水素基としては、炭素数1～10のハロゲンで置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、炭素数6～14の芳香族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基などの鎖状のもの、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式のものなどが挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、p-トル基、ビフェニル基およびアントラシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～8のものが挙げられる。具体例としては、メトキシ基、エトキシ

基、フェノキシ基、オクチルオキシ基、t-ブトキシ基などが挙げられる。本発明での使用に適した鎖状ポリシランは、合成容易性の観点から、メチル基およびフェニル基が特に好ましい。

【0013】他方、本発明においてネットワーク状ポリシランを使用する場合、隣接するSi原子との結合数が3または4であるSi原子は、ネットワーク状ポリシラン中の全体のSi原子数の5～50%であることが好ましい。5%未満では、本発明の効果が十分に得られず、50%を上回ると、溶解性に問題が生じる恐れがある。この値は、硅素の核磁気共鳴スペクトル測定により決定することができる。

【0014】なお、本明細書におけるポリシラン（a）は、前述の如く、ネットワーク状ポリシランと鎖状ポリシランの混合物も包含する。その場合における、上記のSi原子の含有率は、ネットワーク状ポリシランと鎖状ポリシランの平均によって計算される。

【0015】本発明に使用されるポリシラン（a）は、ハロゲン化シラン化合物をナトリウムのようなアルカリ金属の存在下、n-デカンやトルエンのような有機溶媒中において80°C以上に加熱することによる重縮合反応によって製造することができる。

【0016】一方において、ネットワーク状ポリシランは、オルガノトリハロシラン化合物、テトラハロシラン化合物、およびジオルガノジハロシラン化合物を原料として製造される。例えば、オルガノトリハロシラン化合物およびテトラハロシラン化合物が全体量の5モル%以上50モル%未満であるハロシラン混合物を加熱して重縮合することにより、目的とするネットワーク状ポリシランが得られる。ここで、オルガノトリハロシラン化合物は、隣接するSi原子との結合数が3であるSi原子源となり、一方のテトラハロシラン化合物は、隣接するSi原子との結合数が4であるSi原子源となる。なお、ネットワーク構造の確認は、紫外線吸収スペクトルや硅素の核磁気共鳴スペクトルの測定により確認することができる。

【0017】他方、鎖状ポリシランは、原料として、複数もしくは単一のジオルガノジクロロシランを用いる他は、ネットワーク状ポリシランの場合と同様の反応により製造することができる。

【0018】本発明において、上記オルガノトリハロシラン化合物、テトラハロシラン化合物、およびジオルガノジハロシラン化合物が含有するハロゲン原子は、塩素原子であることが特に好ましい。オルガノトリハロシラン化合物およびジオルガノジハロシラン化合物が有するハロゲン原子以外の置換基としては、上述の炭化水素基、アルコキシ基または水素原子が挙げられる。

【0019】これらのネットワーク状および／または鎖状のポリシラン（a）は、有機溶媒に可溶であり、重量平均分子量が10,000以上のものであれば特に限定されない。

【0020】感光性材料を目的とする使用を考慮すると、本発明で使用するポリシラン（a）は、本発明の第3必須成分の蒸発性を有する有機溶媒（c）に可溶である必要がある。このような有機溶媒（c）についての詳細は、後述する。

【0021】b) 銀コロイド

本発明で使用する銀コロイド（b）は、1~30nmの粒子径を持つ銀のコロイド粒子であり、電子のプラズマ振動に起因したプラズモン吸収とよばれる発色機構により紫外光~可視光部に吸収を示すものである。前記銀コロイド（b）は、具体的には、銀イオンを溶液中で化学的に還元する方法（液中還元法）と、バルク金属をヘリウムなどの不活性ガス中で加熱して蒸発させ、界面活性剤を含む溶媒でコールドトラップするガス中蒸発法により製造される。本発明では、容易に入手可能な銀化合物から微細な銀コロイド粒子が容易にかつ効率良く生成されることから、好ましくは前者の方法を適用する。

【0022】液中還元法については、本出願人が先に出願した特願平10-138920号において開示しているが、以下、より詳細に説明する。前記出願（特願平10-138920号）に記載の方法は、水相中に存在する銀イオンを還元して金属銀を生成させ、生成した金属銀を水相から、保護コロイドを含むより安定な水と非混和性の有機溶媒相へ相間移動させることによって、安定な銀のコロイド粒子を得るものである。この方法により、上記水相中の銀イオンは、実質上全て相間移動して前記有機溶媒相中に高濃度で存在することとなる。したがって、上記方法では、高濃度のオルガノゾルを極めて少量の保護コロイドの使用により得ることができることを特徴とする。

【0023】銀イオンは、水に可溶性の銀の化合物（例えば、硝酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀等）を溶解することにより調製できる。調製されたものは通常、ヒドロゾルと呼ばれる。前記銀の化合物は、水中で50mM以上、特に100mM以上の濃度となるように溶解されることが好ましい。水中での銀化合物の濃度が50mM未満である場合、十分に高濃度のコロイド溶液を得ることができない。前記ヒドロゾルの場合、pHは好ましくは7以下である。pH7を超えると、例えば、銀の化合物として硝酸銀を用いる場合、銀イオンを還元する際に、酸化銀等の副生成物が生成し、溶液が白濁するため、好ましくない。上記ヒドロゾルのpHが7を超える場合、例えば、0.1N程度の硝酸等を添加して、pHを7以下に調整することが好ましい。

【0024】上記方法において、銀イオンを金属銀に還元する方法としては、例えば、高圧水銀灯により光照射する方法、還元作用を有する化合物を添加する方法等を挙げることができる。このうち、還元作用を有する化合物を添加する方法が、特別な装置を必要とせず、製造上有利である。

【0025】ここで、上記還元作用を有する化合物とし

ては、従来公知の還元剤がいずれも使用でき、例えば、水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化ホウ素塩；ヒドラジン化合物；クエン酸またはその塩、コハク酸またはその塩、アスコルビン酸またはその塩等が挙げられる。あるいは、上記還元作用を有する化合物として、上記還元剤のほかにアミン類を使用してもよい。

【0026】アミン類は通常、還元剤としては使用されないが、上記方法において、銀の化合物を含む水相中にアミンを添加し、攪拌混合することによって、銀イオンが常温付近で金属銀に還元されることが分かった。すなわち、上記方法でアミン類を使用することで、危険性や有害性の高い還元剤、並びに加熱や特別な光照射装置をいずれも使用することなく、約5~100°Cの範囲、好ましくは約20~80°Cの範囲の温と条件で、銀の化合物を還元できる。従って、本発明では、アミン類の使用により、後述する高分子量顔料分散剤の使用と相俟って、上記目的を有利に達成できるものである。

【0027】銀イオンを金属銀に還元するために使用できるアミン類としては、特に限定されるものではないが、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシリルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン；ビペリジン、N-メチルビペリジン、ビペラジン、N,N'-ジメチルビペラジン、ビロリジン、N-メチルビロリジン、モルホリン等の脂環式アミン；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、トルイジン、アニシン、フェネチジン等の芳香族アミン、ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、フェニルアミン、キシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルキシリレンジアミン等のアラルキルアミン等が挙げられる。

【0028】また、上記アミン類として、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2-(3-アミノプロピルアミノ)エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンを使用してもよい。

【0029】銀の化合物を含むヒドロゾルへのアミン類の添加量は、銀化合物1モル当たり、1~20モル、特に2~8モルであることが好ましい。アミン類の添加量が、銀化合物1モル当たり、1モル未満であると、還元が十分に行われず、また20モルを超えると、生成したコロイド粒子の対凝集安定性が低下する。上記方法では、還元作用を有する化合物として、特に、アルカノールアミンを使用するのが好ましい。

【0030】あるいは、還元作用を有する別の好ましい化合物としては、水素化ホウ素ナトリウム、またはクエン酸もしくはその塩が挙げられ、その添加量はいずれも、銀の化合物1モル当たり1～50モルの範囲、特に1.5～10モルの範囲が好ましい。水素化ホウ素ナトリウムは高価でかつ取り扱いに留意する必要があるが、常温で還元作用を有するため上記方法への使用は有益である。また、クエン酸もしくはその塩は、非常に安価でかつ入手が容易である。クエン酸の塩の具体例としては、クエン酸ナトリウムが好ましく挙げられる。

【0031】上記の「水と非混和性の有機溶媒相」としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、メチルイソブチルケトン、キシレン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ペնタン、n-ヘアタン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、エチルベンゼン等が挙げられる。

【0032】このような有機溶媒中には、保護コロイドが含有されていることが好ましい。適した保護コロイドとしては、疎水コロイドを安定させる作用を有するものであればよく、例えば、セルロース、デンプン、纖維等の天然高分子；ポリスチレン、ナイロン、ポリアセタール等の合成高分子；アルミナ、シリカ、粘土鉱物等の複合酸化物；界面活性剤、クエン酸、クエン酸の塩等；あるいは、高分子量顔料分散剤が挙げられる。

【0033】上記方法では、特に高分子量顔料分散剤に使用が好ましい。これは、高分子量重合体に顔料表面に対する親和性の高い官能基が導入されている両親媒性の共重合体である。高分子量顔料分散剤は、塗料用等の樹脂組成物に対して十分な相溶性を有することから、有機顔料または無機顔料の分散剤として好適であり、通常は顔料ペーストの製造時（特に分散工程）において使用されている。このような高分子量顔料分散は、分散対象物である粒子（通常は顔料粒子）との相互作用に基づいて、その機能を発揮するものである。前記の先の出願特願平10-138920号には、上記高分子量顔料分散剤が、顔料粒子よりも粒径の小さな銀コロイド粒子の保護コロイドとして機能し、さらには非常に高濃度の銀コロイド溶液を提供できることを開示している。

【0034】前記高分子量顔料分散剤としては、特に限定されるものではないが、好ましくは以下に説明するものを使用する。

(1)顔料親和性基を主鎖および/または複数の側鎖、および溶媒和部分を構成する複数の側鎖を有する樹形構造の高分子。

(2)主鎖中に顔料親和性基から成る複数の顔料親和部分を有する高分子、または

(3)主鎖の片方に末端に、顔料親和性基から成る顔料親和部分を有する直鎖状の高分子。

【0035】ここで、上記顔料親和性基とは、顔料の表

面に対して強い吸着力を有する官能基をいい、例えば、オルガノゾルにおいては、第3級アミノ基、第4級アミノウム、塩基性窒素原子を有する複素環基、ヒドロキシル基、カルボキシル基を挙げることができ、あるいはヒドロゾルにおいては、フェニル基、ラウリル基、ステアリル基、デシル基、オレイル基等を挙げができる。前記顔料親和性基は、銀と強い親和力を示し、それによって、高分子量顔料分散剤が銀の保護コロイドとして十分な性能を発揮することができる。

【0036】(1)樹形構造の高分子

ここで、「樹形構造の高分子」とは、上記顔料親和性基を有する複数側鎖とともに、溶媒和部分を構成する複数の側鎖を主鎖に結合した構造のものであり、これらの側鎖があたかも櫛の歯のように主鎖に結合されているものをいう。上記樹形構造の高分子(1)において、顔料親和性基は、側鎖末端に限らず、側鎖の途中や主鎖中に複数存在していてもよい。また、溶媒和部分とは、親水性または疎水性構造部分であって、使用する溶媒に親和性を有する部分をいう。このような溶媒和部分は、例えば、水溶性の重合鎖、親油性の重合鎖等から構成される。

【0037】上記方法で使用される樹形構造の高分子

(1)は、特に限定するものではないが、例えば、

・特開平5-177123号公報に開示されているような、1個以上のポリ(カルボニル-C₃～C₆-アルキレンオキシ)鎖を有し、これらの各鎖が3～80個のカルボニル-C₃～C₆-アルキレンオキシ鎖を有しあつアミドまたは塩架橋基によってポリ(エチレンイミン)に結合されている構造を有するポリ(エチレンイミン)またはその酸塩；

・特開昭54-37082号公報に開示されているような、ポリ(低級アルキレン)イミンと遊離カルボン酸基含有ポリエステルとの反応生成物より生成され、各ポリ(低級アルキレン)イミン連鎖に少なくとも2つのポリエステル連鎖が結合されたもの；および

・特公平7-24746号公報に開示されているような、末端にエポキシ基を有する高分子量のエポキシ化合物に、アミン化合物と数平均分子量300～7,000のカルボキシル基含有プレポリマーとを同時にまたは任意順に反応させて得られる顔料分散剤等が挙げられる。

【0038】前記樹形構造の高分子(1)は、顔料親和性基が1分子中に2～3,000個、より好ましくは、25～1,500個存在するものである。顔料親和性基の数が2個未満であると、分散安定性が十分ではなく、3,000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。また、前記樹形構造の高分子(1)は、溶媒和部分を構成する側鎖が1分子中に2～1,000、より好ましくは、5～500存在するものが好ましい。前記側鎖の数が上記範囲を外れると、前記顔料親和性基の数について記載したのと同様の不都合が生じ得る。

【0039】樹形構造の高分子(1)は、数平均分子量が2,000~1,000,000であることが好ましく、特に4,000~500,000の範囲が好ましい。数平均分子量が上記範囲を外れると、前記顔料親和性基の数について記載したのと同様の不都合が生じ得る。

【0040】(2) 主鎖中に顔料親和性基から成る複数の顔料親和部分を有する高分子

本発明において、主鎖中に顔料親和性基から成る複数の顔料親和部分を有する高分子(2)とは、複数の顔料親和性基が主鎖に沿って配置されているコポリマーをいい、また、前記顔料親和性基は、例えば、主鎖にペンドントしている基をいう。さらに、顔料親和部分とは、前記顔料親和性基が1つまたは複数存在して、顔料表面に吸着するアンカーとして機能する部分をいう。

【0041】前記高分子(2)としては、例えば、

- ・特開平4-210220号公報に開示されているような、ポリイソシアネートと、モノヒドロキシ化合物およびモノヒドロキシモノカルボン酸またはモノアミノモノカルボン酸化合物の混合物、並びに少なくとも1つの塩基性環式窒素原子とイソシアネート反応性基とを有する化合物との反応生成物；
- ・特開昭60-16631号公報および同63-241018号公報並びに特開平2-612号公報に開示されているような、ポリウレタン/ポリウレアより成る主鎖に、複数の第3級アミノ基または塩基性環式窒素原子を有する基がペンドントした高分子；
- ・特開平1-279919号公報に開示されているような、水溶性ポリ(オキシアルキレン)鎖を有する立体安定化単位、構造単位およびアミノ基含有単位から成るコポリマーであって、アミン基含有単位が第3級アミノ基もしくはその酸付加塩の基または第4級アンモニウムの基を含有しており、前記コポリマー1g当たり0.025~0.5ミリ当量のアミノ基を含有するコポリマー；および

- ・特開平6-100642号公報に開示されているような、付加重合体から成る主鎖と、少なくとも1個のC₁~C₄アルコキシポリエチレンまたはポリエチレンとプロピレングリコール(メタ)アクリレートとのコポリマーから成る安定化剤単位とから構成され、かつ重量平均分子量2,500~20,000を有する両親媒性コポリマーであって、前記主鎖が、主鎖全体の30重量%までの非官能性構造単位と、合計で70重量%までの安定化剤単位および官能性単位とを含有しており、前記官能性単位が、置換または非置換のスチレン含有単位、ヒドロキシル基含有単位およびカルボキシル基含有単位であって、ヒドロキシル基とカルボキシル基の比が1:0.10~26.1、ヒドロキシル基とスチレン基の比が1:0.28~25.0、およびヒドロキシル基とプロピレンオキシ基もしくはエチレンオキシ基の比が1:0.80~66.1である両親媒性高分子等が挙げられる。

【0042】前記コポリマー(2)は、顔料親和性基が1

分子中に2~3,000個、特に25~1,500個存在するものが好ましい。顔料親和性基の数が2個未満であると、分散安定性が十分でなく、3,000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下するため好ましくない。また、前記コポリマー(2)の数平均分子量は、2,000~1,000,000の範囲、特に4,000~500,000の範囲であることが好ましい。前記コポリマー(2)の数平均分子量が2,000未満の場合、分散安定性が十分でなく、1,000,000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下するため好ましくない。

【0043】(3) 主鎖の片方の末端に、顔料親和性基から成る顔料親和部分を有する直鎖状の高分子

主鎖の片方の末端に、顔料親和性基から成る顔料親和部分を有する直鎖状の高分子(3)とは、主鎖の片方の末端のみに1つまたは複数の顔料親和性基から成る顔料親和部分を有しているが、顔料表面に対して十分な親和性を有するものである。このような直鎖状の高分子(3)としては、特に限定されるものではなく、例えば、

- ・特開昭46-7294号公報に開示されているような、AまたはBのいずれかが塩基性であるA-Bブロックコポリマー；
- ・米国特許第4656226号明細書に開示されているような、Aブロックに芳香族カルボン酸を導入したA-Bブロックコポリマー；
- ・米国特許第4032698号明細書に開示されているような、片方の末端が塩基性官能基であるA-Bブロックコポリマー；
- ・米国特許第4070388号明細書に開示されているような、片方の末端が酸性官能基であるA-Bブロックコポリマー；および
- ・特開平1-204914号公報に開示されているような、前記米国特許第4656226号明細書に記載のAブロックに芳香族カルボン酸を導入したA-Bブロックコポリマーの耐候変性を改良したもの等が挙げられる。

【0044】前記直鎖状の高分子(3)は、顔料親和性基が1分子中に2~3,000個、特に5~1,500個存在するものが好ましい。顔料親和性基2個未満の場合、分散安定性が十分でなく、3,000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下するため好ましくない。また、前記直鎖状の高分子(3)は、数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲、特に2,000~500,000の範囲であることが好ましい。前記直鎖状の高分子(3)の数平均分子量が1,000未満の場合、分散安定性が十分でなく、1,000,000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下するため好ましくない。

【0045】このような高分子量顔料分散剤としては、

市販されているものを使用してもよく、例えば、ソルスベース20000、同24000、同26000、同27000および同28000(ゼネカ社製)；ディスパービック160、同161、同162、同163、同166、同170、同180、同182、同184および同190(ピックケミー社製)；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48およびEFKA-49、並びにポリマー100、同120、同150、同400、同401、同402、同403、同450、同451、同452および同453(いずれも、EFKAケミカル社製)；アシスパー-PB711、アシスパー-PA111、アシスパー-PB811およびアシスパー-PW911(味の素社製)；フローレンDOPA-158、フローレンDOPA-22、フローレンDOPA-17、フローレンTG-730W、フローレンG-700およびフローレンTG-720W(共栄社化学社製)等が挙げられる。

【0046】銀コロイドを生成するのに使用する前記高分子量顔料分散剤は、顔料親和性基が側鎖に存在し、溶媒和部分を構成する側鎖を有するグラフト構造のもの【すなわち、上記樹形構造の高分子(1)】、主鎖に顔料親和性基を有するもの【すなわち、上記コポリマー(2)および直鎖状の高分子(3)】である。このような高分子量顔料分散剤は、銀コロイド粒子の分散性が良好であることから、本発明に望まれる銀コロイド粒子を得るために保護コロイドとしての使用に好適である。

【0047】前記高分子量顔料分散剤は、銀100重量部に対して、10～1,000重量部、特に300～200重量部含有していることが好ましい。高分子量顔料分散剤の含有量が10重量部未満であると、銀コロイド粒子の分散性が十分に得られず、また1,000重量部を超えると、バインダーフィルムに対する高分子量顔料分散剤の混入量が多くなるため、得られる銀コロイド粒子の物性等に不具合が生じやすくなる。従って、上記方法により銀コロイド粒子を得るには、前記高分子量顔料分散剤の添加量の下限を極めて少量とすることができる。

【0048】本発明において、上記方法で銀コロイド粒子を得る場合、水と、水と非混和性の有機溶媒は、懸濁液体形態であることが、生成した金属銀を相間移動させる上で好ましい。上記方法に適した水相/水と非混和性の有機溶媒相の体積比は、20/80～80/20、好ましくは40/60～60/40である。従って、水と、水と非混和性の有機溶媒から成る懸濁液体は、水相中に有機溶媒の液滴が懸濁する場合であってもよく、その逆に、有機溶媒中に水が懸濁する場合であってもよい。

【0049】上記方法により調製される銀コロイド(b)は、ポリシランと良く相溶し、プラズモン吸収の波長の光により励起され活性な酸化状態になることで電子アクセプターとして機能し、ポリシランの分解が促進されると考えられる。

【0050】c) 有機溶媒

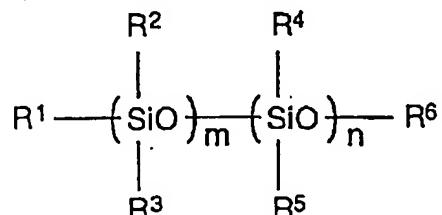
本発明で使用する有機溶媒は、前記ポリシラン(a)を溶解できるものであればよく、好ましくは炭素数5～12の炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エーテル系有機

溶媒である。炭化水素系有機溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、n-デカン、n-ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼンなどが挙げられる。ハロゲン化炭化水素系の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロベンゼン等が挙げられ、エーテル系有機溶媒の例としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラハイドロフラン等が挙げられる。

【0051】d) シリコーンオイル

本発明で使用するシリコーンオイルは、式：

【化3】



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、ハロゲン原子またはグリシジル基で置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、ハロゲン置換されていてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基、および炭素数1～8のアルコキシ基からなる群より選択される基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同一でも異なっていてもよい。mおよびnはそれぞれ整数であり、(m+n) ≥ 1を満たすものである。]で示されるものである。

【0052】上記式(I)中のR¹～R⁶についての脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、トリフルオロプロピル基、グリシジルオキシプロピル基などの鎖状の基およびそれらのハロゲン原子またはグリシジル基置換されたもの、並びにシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような脂環式の基およびそれらのハロゲン原子またはグリシジル基置換されたもの等が挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例として、フェニル基、p-トリル基、ビフェニル基などが挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、オクチルオキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

【0053】本発明で使用されるシリコーンオイルにおいて、上記のR¹～R⁶について選択され得る基の種類およびmとnの値は特に重要ではなく、上記ポリシラン(a)および有機溶媒(c)と相溶するものであれば特に限定されない。有機溶媒(c)との相溶性を考慮すると、使用するポリシラン(a)が有する炭化水素基と同じ基を有していることが好ましい。例えば、ポリシランとして、フェニルメチル系のものを使用する場合には、同じフェニルメチル系またはジフェニル系のシリコーン

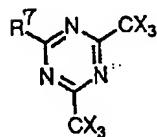
オイルを使用することが好ましい。また、R¹～R⁶のうち、少なくとも2つが炭素数1～8のアルコキシ基であるような、1分子中にアルコキシ基を2つ以上有するシリコーンオイルは、架橋剤として利用可能である。そのようなものとしては、アルコキシ基を15～35重量%含んだメチルフェニルメトキシリコーンやフェニルメトキシリコーンなどを挙げることができる。

【0054】前記シリコーンオイルの分子量としては、10,000以下、好ましくは3,000以下のものが好適に用いられる。

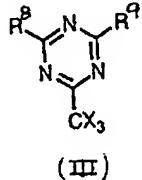
【0055】e) 光ラジカル発生剤および酸化剤

本発明に用いられる光ラジカル発生剤とは、光によってハロゲンラジカルを発生する化合物であれば特に限定されない。そのような光ラジカル発生剤の例としては、2,4,6-トリス(トリハロメチル)-1,3,5-トリアジン、および式(II)または式(III)：

【化4】



または



(II)

[式中、XはC1またはBrを示し、並びにR⁷、R⁸およびR⁹は、置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基を示す。]で表される、2-置換-4,6-ジ(トリハロメチル)-1,3,5-トリアジンまたは2,4-置換-6-トリハロメチル-1,3,5-トリアジン；フタルイミドトリハロメタンスルフォネートとそのベンゼン環に置換基を有する化合物；およびナフタルイミドトリハロメタンスルフォネートとそのベンゼン環に置換基を有する化合物等が挙げられる。これらの化合物が有する置換基は、置換基を有していてもよい脂肪族および芳香族炭化水素基である。

【0056】他方、本発明での使用に適した酸化剤とは、酸素供給源となる化合物であれば特に限定されず、例えば、過酸化物、アミンオキシドおよびホスフィンオキシド等が挙げられる。本発明では、特に過酸化物を酸化剤として使用するのが好ましい。

【0057】本発明の感光性樹脂組成物は、前記銀クロイドを加えることによって、光励起によるハロゲンラジカルの発生が可能である。さらに、本発明の感光性樹脂組成物中への前記光ラジカル発生剤および酸化剤の添加は、上述の如く、有機ポリシランポリシラン(a)の-Si-Si-結合がハロゲンラジカルにより効率よく切断されることと、および-Si-Si-結合切断後に-Si-と酸素が容易に結合してシラノール基(-Si-OH)を発生することを利用している。これらの成分の添加は全て、ポリシラン(a)の露光波長に対する感度の向上につながるものである。

【0058】本発明の感光性樹脂組成物は、ポリシラン(a)100重量部に対して、銀クロイド(b)1～30重量部を含有する。さらに、本発明の樹脂組成物は、シリコーンオイル(d)5～100重量部、並びに酸化剤および光ラジカル発生剤(e)をそれぞれ1～30重量部添加できる。これに対し、有機溶媒(b)は、前記樹脂組成物の全体の濃度が5～15重量%となるように用いられる。

【0059】<感光性材料>本発明において、感光性材料は、基材と、その基材上に上記感光性樹脂組成物を塗布および乾燥して形成した塗膜とを含む。使用するのに適した基材は、感光性材料の用途によって異なり、シリコンウエハー、ガラス板、金属板、プラスチック板などを使用することができる。カラーフィルターの製造を行う場合には、透明基板または反射基板を用いる必要がある。透明基板の例としては、ガラス板、石英板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリオレフィンフィルム、アクリルフィルムが挙げられるが、ガラス板が特に好ましい。反射基板は、鉄、ステンレス、アルミニウム、銅、セラミック等の不透明基板であっても、前記透明基板上に反射膜を設けたものであってもよい。また、前記透明基板には、必要に応じて金属クロムを含む遮光膜(ブラックマトリクス層)が予めバーニングされてもよい。カラーフィルター用基板の厚さは、使用する材質の強度に依存して変化する。例えば、ガラス板を用いる場合、カラーフィルタ材料としての強度の観点から、0.6～1.2mmの範囲の厚さのものが好ましい。このようにして得られた感光性材料は、カラーフィルター、セラミック薄膜、レジストとして利用することができる。

【0060】<機能性パターン形成方法>本発明の機能性パターン形成方法は、

A) 上記感光性樹脂組成物を基材上に塗布および乾燥し、感光層を形成する工程、
B) 前記感光層を紫外光および/または可視光を発生する光源で選択的に露光することにより、前記感光層の露光部に機能性パターンに対応する潜像を形成する工程、および

C) 前記潜像を処理して機能性パターンを得る工程を含んでいる。本発明において、前記工程C)における潜像の処理は、染料および/または顔料を含有する着色液を用いて行われてよい。本発明での使用に適した染料および/または顔料を含有する着色液としては、
①染料および/または顔料を含む電着可能な溶液、
②染料および/または顔料を含有する金属酸化物のゾル、
③染料含有水溶液

のいずれかを用いて行われる。前記工程C)において、上記①～③を使用する場合、得られる機能性パターンは、着色パターンとなり得る。

【0061】多色パターンを形成する場合には、上記工

程C)の後に、

D) 前記機能性パターンとは異なる感光層領域に別の機能性パターンの潜像が得られるように、紫外線および/または可視光を発生する光源で選択的に露光した後、潜像を処理する工程を少なくとも1回含んでいる。

【0062】また、上記工程D)の代わりに、工程C)においてインクジェット塗布装置を用いて、複数の着色液を一括して塗布することで、多色パターンを形成することもできる。

【0063】あるいは、本発明において、前記C)における潜像の処理は、

④染料および/または顔料を含有しない金属酸化物のゾル、または

⑤アルカリ性の水溶液、

を用いて行われてもよい。ここで、上記④を使用すると、機能性無機薄膜パターンが得られ、また上記⑤を使用すると、レジストパターン等の機能性パターンが形成される。

【0064】以下、本発明の機能性パターンの形成方法を図1を参照して説明する。

A) 工程：本工程では、上記基材上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布および乾燥し、感光性樹脂組成物塗膜（以下、感光層と呼ぶ。）を形成する（図1中、工程(1)）。本発明では、基材と感光層を組み合わせた積層体を感光性材料と称す。前記基材上への前記感光性樹脂組成物の塗布方法は、均一な厚さの感光層が形成可能であれば特に限定されず、当業者に知られた方法によって行うことができ、一般に、スピンドル法を用いることが好ましい。形成された感光層は、塗膜表面のべたつきをなくして、次工程で使用するフォトマスクを汚染させないように、当該分野における常法により乾燥される。乾燥条件は、使用する前記感光性樹脂組成物の組成や、目的とする用途に必要とされる感光層の乾燥厚によって変化し得るが、通常、80～150℃において1～30分である。こうして形成される感光層は、用途によって異なってよいが、0.1～10μmの範囲の乾燥厚となることが好ましい。

【0065】B) 工程：2番目の工程は、図1の(2)に示すように、前記感光層を選択的に露光することにより、露光部に機能性パターンに対応する潜像を形成することである。すなわち、前記工程A)で得られた基板101と感光層102からなる感光性材料104の上に、パターンのマスク103を重ね、そこに可視光～紫外線の波長領域の光110を照射する。

【0066】本発明の感光性樹脂組成物は、上述のように、重量平均分子量10,000以上のポリシラン（a）と銀コロイド（b）を必須成分として含有し、前記銀コロイド（b）の作用により、可視光～紫外線領域の波長の光に感光し得る。従って、本工程では、銀コロイドの吸収域である250～600nmの波長の光を発生できる光源が使用

される。そのような光源としては、例えば、高圧および超高压水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等の他、レーザー走査の場合には、He-Cdレーザー、Arレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等が挙げられる。また、本工程では、前記波長の光を機能性パターンに対応させて選択的に露光を行うために、通常、フォトマスクを使用する。ただし、フォトマスクは、当該分野において公知のものがいずれも使用できる。

【0067】本工程（B）における露光は、前記フォトマスクを介して、前記感光層の厚さ1μm当たり0.01～1J/cm²、好ましくは0.1～0.5J/cm²の光量を照射することにより行われる。本発明において、照射光量が0.01J/cm²を下回ると満足な機能性パターンが得られず、1J/cm²を上回ると感光層にピンホールの発生が多くなる。

【0068】前記感光層において、ポリシラン成分（a）の-Si-Si-結合は、この光照射により切断され、上述の反応機構によりSi-OH（シラノール基）を生成する。したがって、照射された感光性材料中の感光層には、機能性パターンに対応する、シラノール基を有する潜像が形成される。

【0069】カラーフィルターを最終製品として望む場合、前記基材上にブラックマトリックスパターンを予め形成した後、本発明の感光性樹脂組成物を塗布して感光層を形成する。この場合、前記露光工程において、感光層が設けられた面とは反対の基材表面から部分露光を行うことにより、前記ブラックマトリックスパターンをフォトマスクとして利用してバーニングを行うことも可能である。この場合、基材としては紫外線透過性が高いことから、通常、石英板が使用されているが、本発明の感光性樹脂組成物を利用することにより、汎用の安価なガラス板も基材に適用することができる。露光条件等は、前記と同様にして行ってよい。

【0070】C) 工程

3番目の工程は、上記で得られた潜像部分を処理する工程である。本発明において、着色パターンを形成する場合、前記潜像の処理を、染料および/または顔料を含有する着色液を付与して着色する。その場合の着色方法としては、前記①（染料および/または顔料を含む電着可能な溶液）を用いる電着法およびシランカップリング法前記②（染料および/または顔料を含有する金属酸化物のゾル）を用いて着色処理を施すゾルゲル着色法、前記③（染料含有水溶液）を用いた染色法、を利用することができるが、得られる最終材料の高い耐熱性の点から、シランカップリング法またはゾルゲル着色法が好ましい。

【0071】以下、上記着色法を詳細に説明する。

電着法

本発明の着色パターン形成方法の工程C)では、着色液として染料および/または顔料を含んだ電着可能な溶液を用いた電着法により前記潜像部分の着色を行うことも

できる。電着可能な溶液としては、アニオン性およびカチオン性の樹脂を含有する電着液や、ミセル電界液などの当業者によく知られたものが使用できる。アニオン性樹脂は、酸基を有する樹脂を塩基で中和したものであり、例えば、(メタ)アクリル酸共重合体やオイルフリー・ポリエステル樹脂が好ましい。カチオン性樹脂は、塩基性基を有する樹脂を酸で中和したものであって、樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好ましい。

【0072】電着法で使用されるミセル電界液は、通常、荷電した界面活性剤のミセル水溶液である。前記界面活性剤としては、プラスもしくはマイナスに荷電したものであればよく、プラスに荷電したもの例としては、塩化ベンザルコニウム、ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、イミダゾリニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。また、マイナスに荷電したミセル電界液の例としては、脂肪族カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩等が挙げられる。

【0073】上記アニオン性および/またはカチオン性の樹脂を含有する電着液やミセル電界液中に添加できる染料および顔料としては、C.I.No.の例としては、ピグメント・イエロー(Pigment Yellow)83、ピグメント・イエロー-110、ピグメント・イエロー-139、ピグメント・レッド(Pigment Red)53:1、ピグメント・レッド177、ピグメント・レッド221、ピグメント・バイオレット(Pigment Violet)23、ピグメント・バイオレット37、ピグメント・ブルー(Pigment Blue)15、ピグメント・ブルー15:3、ピグメント・ブルー15:6、ピグメント・グリーン(Pigment Green)7、ピグメント・グリーン36、ピグメント・ブラック7、並びに直接染料および酸性染料が挙げられる。直接染料の例としては、C.I.No.として、ダイレクト・イエロー(Direct Yellow)44、ダイレクト・レッド(Direct Red)23、ダイレクト・レッド79、ダイレクト・ブルー(Direct Blue)25、ダイレクト・ブルー86、ダイレクト・グリーン(Direct Green)59などが挙げられる。あるいは、酸性染料の例としては、アシッド・イエロー(Acid Yellow)38、アシッド・イエロー-99、アシッド・バイオレット(Acid Violet)49、アシッド・ブルー(Acid Blue)40、アシッド・ブルー83、アシッド・グリーン(Acid Green)25、アシッド・グリーン18などが挙げられる。

【0074】上記染料および/または顔料は、所望の色相が得られるように、2種以上を適宜組み合わせて使用してよい。

【0075】上記染料および/または顔料を含む電着可能な溶液は、以下のように製造される。例えば、アニオン性またはカチオン性樹脂の場合には、酸基または塩基性基を有する樹脂を中和した後、水溶液または分散液

の状態とし、これに染料もしくは顔料を溶解もしくは分散させることによって、目的とする着色液を得ることができる。ここで、電着可能な溶液中に顔料を含む場合は、粒子径が0.4μm以下になるように分散することが好ましい。上記で得られた溶液または分散液は、その後、顔料濃度が3~20%になるように水で希釈し、必要に応じて溶媒を加えることにより、電着可能な溶液が得られる。さらに、電着塗料用の硬化剤として知られているアミノ樹脂やブロックイソシアネートを加えることで熱硬化型の電着可能な溶液を作製することもできる。また、本発明において、露光により感光層内で生成したシラノール基と反応して架橋構造を形成させるために、シランカップリング剤やコロイダルシリカを電着可能な溶液中に含んでいてもよい。一方、水溶性の染料の場合には、分散工程は必要ないが、油溶性染料や分散染料の場合には顔料と同様に分散を行い、上記の分散程度まで、すなわち0.4μm以下まで微粒化させることが必要である。

【0076】他方、ミセル電界液の場合には、水性媒体中に上記の界面活性剤および染料および/または顔料を加えて混合、必要に応じて分散することにより、着色液を作製する。使用する界面活性剤の濃度は、特に制限はないが、限界ミセル濃度以上であることが好ましい。本発明で使用される着色液として調製されたミセル電界液には、露光後の感光層中のシラノール基と架橋構造を形成するために、上述のシランカップリング剤やコロイダルシリカを含有していてもよい。あるいは、電着時における電着液の電気伝導度を調節するために、必要に応じてアルカリ金属の硫酸塩または酢酸塩などの支持電解質を加えてよい。

【0077】本発明の方法の工程C)において、電着法では、ITOや導電性高分子などにより前記感光層の露光部を着色する場合、基材として透明電極が形成されたガラス板を用いなければならない。上記機能性パターン形成方法の工程A)およびB)に付した後、上記の電着可能な溶液に浸漬する。透明電極を陰極もしくは陽極として使用して電着することにより、感光層内の潜像部分に対応した着色パターンが形成される。電着後の着色液は、水洗および/またはエアブロー法などにより除去される。

【0078】電着された基板を着色液除去後、電着可能な溶液に用いられた樹脂が架橋性を有する場合は、その架橋反応が進行する条件に従って感光性材料を乾燥させることができる。あるいは前記樹脂が架橋性を有していない場合や、架橋可能な樹脂を含まず、顔料と界面活性剤のみからなる場合は、特に80°Cで10分以上の条件で乾燥することが好ましい。

【0079】シランカップリング法
着色パターン形成方法の工程C)で使用できる4番目の着色法として、シランカップリング剤を含む顔料水系分散液を用いた、シランカップリング法が適用できる。本発

明の着色パターン形成方法において使用するのに適したシランカップリング剤としては、公知のものがいずれも使用可能であるが、メトキシシラン/エトキシシラン系カップリング剤を用いるのが特に好ましい。シランカップリング剤を含む顔料水系分散液に添加される顔料としては、前記電着法において述べたものがいずれも使用でき、それら2種以上を適宜組み合わせて使用してよい。

【0080】シランカップリング剤を含む顔料水系分散液は、水および必要に応じて水に混和可能な有機溶剤150~250重量部中に、顔料100重量部およびノニオン系の界面活性剤1~25重量部およびシランカップリング剤1~25重量部を、ガラスピーブなどを用いて分散することにより調製できる。一般に、シランカップリング反応は酸の存在下で進行することから、前記顔料水系分散液に塩酸などを添加して酸性にしておくことが好ましい。

【0081】本発明の方法の工程C)において、シランカップリング法により潜像部分を着色する場合、上記シランカップリング剤を含む顔料水系分散液を、露光後、前記感光層上に塗布するかまたは前記感光性材料を顔料水系分散液中に浸漬させた後、不要な着色液を除去し乾燥してよい。その間、シランカップリング反応が進行することにより、露光パターンに対応して、潜像部分がパターンが形成できる。

ゾルゲル着色法

ゾルゲル着色法では、染料および/または顔料を含んだ金属酸化物ゾルを着色液として使用する。本明細書において、「金属酸化物ゾル」とは1種類または2種類以上の金属が酸素を介して縮重合して、適当な溶媒中でゾル化したものという。例えば、金属としてSiを用いたゾルの場合は、一般にシリカゾル、アルミニウムを用いた場合は、アルミナゾルとそれぞれ呼ばれる。金属酸化物ゾルの原料としては、一般的にゾルゲル法で使われるものが使用できる。すなわち、Si、Zr、Pb、Ti、Ba、Sr、Nb、K、Li、Ta、In、Sn、Zn、Y、Cu、Ca、Mn、Fe、Co、La、Al、Mg、Vなどのアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、アミン等の金属有機物、硝酸塩などの可溶性無機塩、あるいは酸化物微粒子の分散体が用いられる。これらの中で、取り扱いが容易なSiのアルコキシドを原料とすることが最も好ましい。

【0082】上記金属酸化物のゾル化は、上記の原料をアルコール等の溶媒で溶解化し、酸または塩基などの触媒を使って縮重合反応させることにより行われる。例えば、Siのアルコキシドとしてテトラエトキシシランを用いて、金属酸化物ゾルを合成する場合には、テトラエトキシシランをエタノール-水の混合溶液に溶解させたものに、染料および/または顔料を混合した後、塩酸を加えて室温で攪拌する。これにより、テトラエトキシシランは加水分解および脱水縮合して、均質なシリカゾルが得られる。上記反応系では、テトラエトキシシラン100重量部に対してエタノール20~200重量部/水50~200重

量部に溶解し、塩酸0.01~3重量部および染料および/または顔料0.5~25重量部を添加することが好ましい。また、染料および/または顔料の混合は、ゾルを形成した後で行ってよい。その場合の組成比は、前記と同様であってよい。分散の際には、ノニオン系の界面活性剤を使用し、可視光波長より小さな粒子径、好ましくは0.4μm以下まで分散させることが望ましい。

【0083】本発明に用い得る染料および/または顔料は、前記金属アルコキシドのアルコール溶液に溶解または分散可能なものであって、かつ金属酸化物ゾルと相互作用を有し得るものであればいずれでもよい。このような染料および/または顔料は、可視~紫外領域の光照射により、前記で形成した感光層内で発生するシラノール基と相互作用して吸着するものと考えられる。その結果、感光性材料全体としては、露光パターンに応じて着色が成される。

【0084】金属酸化物ゾルに添加するのに適した染料は、塩基性染料、油溶性染料および分散染料を包含する。本発明において、好適に使用し得る染料のC.I.No.の例を以下に示す。塩基性染料としては、ベーシック・レッド(Basic Red)12、ベーシック・レッド27、ベーシック・バイオレット(Basic Violet)7、ベーシック・バイオレット10、ベーシック・バイオレット40、ベーシック・ブルー(Basic Blue)1、ベーシック・ブルー7、ベーシック・ブルー26、ベーシック・ブルー77、ベーシック・グリーン(Basic Green)1およびベーシック・イエロー(Basic Yellow)21が挙げられる。油溶性染料としては、ソルベント・レッド(Solvent Red)125、ソルベント・レッド132、ソルベント・レッド83、ソルベント・レッド109、ソルベント・ブルー(Solvent Blue)67、ソルベント・ブルー25、ソルベント・イエロー(Solvent Yellow)25、ソルベント・イエロー89、ソルベント・イエロー-146が挙げられる。分散染料としては、ディスパース・レッド(Disperse Red)60、ディスパース・レッド72、ディスパース・ブルー(Disperse Blue)56、ディスパース・ブルー60、ディスパース・イエロー(Disperse Yellow)60が挙げられる。

【0085】上記染料の中でも、カラーフィルター用着色染料としては、特に耐熱性、耐光性に優れることから、含金属系の油溶性染料(例えば、Solvent Red 125、Solvent Blue 67、Solvent Yellow 89等)が適している。

【0086】他方、本発明に好適に使用し得る顔料のC.I.No.の例としては、前記電着法において記載したものがいずれも使用できる。

【0087】上記染料および/または顔料は、所望の色相が得られるように、2種以上を適宜組み合わせて使用してよい。

【0088】上記染料および/または顔料を添加した金属酸化物ゾルを、感光性材料の潜像を含む感光層上に塗

布または浸漬することにより、前記潜像部分（すなわち、露光部）が着色される。前記金属酸化物ゾルでは、顔料表面に金属酸化物の粒子が吸着していることが透過型電子顕微鏡で確認されている。このことから、金属酸化物の粒子を表面に吸着した顔料が、感光層の内部へ拡散していることが確認できる。

【0089】また、着色速度および着色濃度を上昇させるために、アセトニトリル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのような、感光層の膨潤を誘発する非プロトン性有機溶媒を金属酸化物ゾル中に添加することが可能である。これらは、好ましくは金属酸化物ゾル溶液を基準として、金属酸化物ゾル中に1～20重量%の量で含有できる。前記添加し得る非プロトン性有機溶媒の含有量が20重量%を上回ると感光層の部分的な再溶解が生じ、得られる着色された感光性材料の表面に乱れが生じる恐れがある。本発明の方法の工程C)において、着色液として使用される前記金属酸化物ゾルは、露光後の前記感光層上に塗布するか、あるいは感光性材料全体を前記金属酸化物ゾル中に浸漬することにより行うことができる。

【0090】前記金属酸化物ゾルの塗布は、エアスプレー、エアレスプレー、ロールコーラー、カーテンフローコーラー、メニスカスコーラー、インクジェットなどを使用して行うことができる。他方、金属酸化物ゾルの浸漬は、感光性材料を完全に浸漬できる大きさの槽に着色液を満し、そこへ感光性材料を浸漬することによって行われる。本発明では、着色液としての金属酸化物ゾルの貯蔵および使用前の管理が容易であり、着色液の使用量も少なくてすむことから、塗布による方法が好ましい。

【0091】上記方法で着色した後、感光性材料は、余分の金属酸化物ゾルを除去した後、乾燥される。余分の金属酸化物ゾルの除去は、水洗および/またはエアブローで吹き飛ばす等の通常の方法で行ってよい。前記除去後の乾燥は、一般に、100°C以上で10分間～1時間行われることが好ましいが、用いる透明基板、染料および/または顔料に悪影響を与えない範囲で乾燥条件を変化することができる。例えば、透明基板としてガラス基板を用い、かつ金属酸化物ゾル中に顔料を含む場合には、20°Cで30分以上の乾燥が可能である。

【0092】上記乾燥過程では、脱水反応などによって、金属酸化物ゾルの感光層の露光部、特に、ポリシリコン(a)成分中で露光後発生したシラノール基への吸着(ゲル化)がさらに進行し、金属酸化物ゾル中の染料および/または顔料が-SiO₂の架橋した膜の中に閉じ込められた状態になると予想される。このことにより、有機溶媒等に溶出しにくく、さらに別の着色工程では、この部分には着色が生じないような、耐性に優れた着色膜を得ることができるものと考えられる。

【0093】このような第1パターン着色工程により、

図1中、工程(3)に示すように、単色にパターン着色された感光層102'を有する感光性材料が得られる。

【0094】染色法

染色法による前記潜像部分の処理は、着色液として染料の水溶液を塗布または浸漬することにより行われる。着色現象は、染料が、感光性樹脂組成物中のポリシリコン(a)の露光部分に生じたシラノール基と、相互作用による吸着によって発現するものと考えられる。本発明で使用する染料の水溶液は、染料を0.1～5重量%含んでいることが好ましい。染色法に適した染料としては、ゾルゲル着色法のところで述べたものがいずれも使用可能である。また、水溶液中での染料の溶解性を上げるために、低級アルコールを水溶液に対し1～30重量%加えてよく、あるいはゾルゲル着色法のところで述べたような非プロトン性有機溶媒を添加してもよい。染色温度および染色時間のような染色条件は、所望の染色濃度、および用いられる染料の種類および量に依存して変化し得る。染色された感光性材料は染料の水溶液を常法により除去した後、乾燥される。染料の水溶液を除去する方法としては、ゾルゲル着色法と同じく、水洗および/またはエアブローで吹き飛ばす方法などが使用できる。乾燥は室内で放置することにより行ってもよいが、好ましくは、50～150°Cで5～30分間加熱することにより強制的に乾燥させる。シランカップリング法による着色のその他の詳細については、ゾルゲル着色法で述べた内容が参照できる。

【0095】本発明の方法において、前記着色液はいずれも、所望により、シランカップリング剤および界面活性剤を任意の量で含有していてよい。

【0096】D) 工程：上記A)～C) 工程において単色の機能性パターンを得た後、さらに別々の領域に複数の機能性パターンを必要とする場合、D) 前記感光層において、直前の工程で得られた機能性パターンとは異なる領域に別の機能性パターンの潜像が得られるよう、紫外線および/または可視光を発生する光源で選択的に露光した後、前記潜像を処理する工程から成る工程を少なくとも1回付すことができる。すなわち、図1(4)～(7)に示すように、マスクフィルム113を用いて感光層に前記工程A)～C) で形成した機能性パターンとは異なる領域に別の機能性パターンの潜像を形成し、その潜像部分を処理することを繰り返すことから成る。

【0097】ここで使用するマスクフィルム113および123は一般に、直前の工程で形成された機能性パターン部分を覆い、所望の未露光部が露光に付されるようなマスクパターンを有するものである。

【0098】さらに、上記工程D)において、直前の工程C)で使用した染料および/または顔料とは異なる染料および/または顔料を含有する着色液を用いて処理することにより、更なる着色パターン102"を形成する。必要により、工程D)では、前記工程を繰り返すことによ

り、3色以上の多色パターン（図1中、工程(6)～(7)の102''参照）の形成も可能である。ここで、「直前の工程C）で使用した染料および／または顔料とは異なる染料および／または顔料」とは、少なくとも1種類の染料および／または顔料を含有し、かつ得られる潜像毎に、互いに異なる色相を発現する着色液を用いることを意味するものであって、各潜像を処理するための着色液に含有される染料および／または顔料組成の一部が重複してもよい。

【0099】あるいは、前記D）工程中、マスクフィルムを使用せずに全面露光を行うと、最初の機能性パターン領域以外の領域全てに、別の機能性パターンの潜像の形成を1度に行うことでもできる（図1中、工程(4')～(5')参照）。

【0100】本発明の方法において、感光性樹脂組成物の塗膜である感光層では、一旦処理された機能性パターン部分には、シラノール基がほぼ存在しないため、後続の工程では更なる処理は生じ難い。これは、本発明の機能性パターン形成方法により多色パターンを形成する場合に、各パターン間での混色が生じないことも意味する。

【0101】しかしながら、着色パターンを得るために前記染色法を適用する場合には、着色パターンの混色の防止をより確実にするために、速い吸着速度を有する染料から順次着色を行うことが好ましい。ここで、染料の吸着速度は、シリカゲルクロマトグラフィー法によりその大小を決定する。あるいは、着色方法として前記電着法を利用し、かつ着色液としてミセル電解液を使用する場合、混色を防止する手段として、添加する顔料の酸化電位をボルタメトリーで測定しておき、酸化電位の高い顔料から順次着色すること等が挙げられる。

【0102】<カラーフィルター>本発明のカラーフィルターは、本発明の機能性パターン形成方法において、前記染料および／または顔料の1種もしくは2種以上の組み合わせを含んで成る着色剤を使用して、例えば、RGB3原色に対応する多色パターンを形成することにより製造される。さらに、前記カラーフィルターには、例えば、前記RGB3原色から成る多色パターンの形成前後に、第4色目の着色パターンとして、黒色の染料および／または顔料を用いて着色されたブラックマトリクス層またはブラックストライプ層を前記感光層内に所望のパターン形態で常法により形成してもよい。

【0103】<無機薄膜パターン形成方法>本発明の機能性パターン形成方法の第2態様である無機薄膜パターン形成方法は、図3に示すように、

A')上記感光性樹脂組成物を基材101上に塗布および乾燥して感光層102を形成する工程、

B')前記感光層102を紫外光および／または可視光110を発生する光源を用い、パターニングマスク103を介して選択的に露光することにより、前記感光層102の露光部

にパターン状の潜像102'を形成する工程、およびC')前記潜像を含む感光性材料を金属酸化物のゾルを前記潜像に浸漬するかまたは前記潜像上に感光層102'上に塗布することにより、前記潜像部位に無機パターン302を付与する工程であって、前記ゾルが顔料または染料を含まないものである工程を含んでいる。

【0104】A')工程およびB')工程：この2つの工程は、前述の着色パターン形成方法のA)工程およびB)工程とそれぞれ同じ内容である。

【0105】C')工程：本工程では、前記工程A')～B')において形成された潜像を含む感光層102'において、生成したシラノール基に金属酸化物のゾルを作用（吸着）させて、パターン302を形成する（図3中、工程(4')参照）。この工程において使用する金属酸化物のゾルは、顔料または染料を含まないこと以外は、前記C)工程のゾルーゲル着色法で述べたものと同じであつてよい。

【0106】ここで、前記金属酸化物ゾル中に機能性原子もしくは官能基または機能性材料が含有されていると、金属酸化物ゾル粒子の前記シラノール基への吸着に伴って、前記機能性原子もしくは官能基または機能性材料も感光層内部に取り込まれ、その結果、所望の機能性を有する無機薄膜パターンを提供することができる。前記金属酸化物ゾル中への機能性原子もしくは官能基または機能性材料の付加または添加は、（1）金属酸化物ゾル粒子への機能性原子または機能性官能基の付加もしくは結合、（2）金属酸化物ゾルへの機能性粒子状材料もしくは機能性材料の添加により、あるいはこれらを組み合せることにより達成される。

【0107】前記手段（1）において、付加もしくは結合される機能性原子の例としてはフッ素原子等が、あるいは機能性官能基としては、疎水性基であるアルキル基；イオン交換性を発現するカルボキシル基、スルホ基、酸性水酸基、アミノ基などが挙げられる。例えば、フッ素原子を金属酸化物ゾル粒子に結合させることによって前記粒子に疎水性を発現させることができたり、それにより無機薄膜上に疎水性有する部分を形成することができる。

【0108】前記手段（2）において、添加され得る機能性粒子状材料としては、例えば銅や銀粒子が挙げられる。ここで、機能性粒子状材料の作用を前記感光層中の銀コロイド（b）成分で代替させる場合、前記銀コロイドの含有量を、前記のようなポリシラン（a）100重量部に対して1～30重量部よりも約10～70%高める必要がある。

【0109】これらの機能性粒子状材料は、例えば金属酸化物ゾルとしてシリカゾルを用いる場合、シリカゾルを用いて分散するか、もしくは、予め非イオン性の界面活性剤を用いて分散したものをシリカゾル調製時に混合することにより、添加され得る。この場合、機能性粒子

状材料の粒子径は500nm以下、好ましくは200nm以下にする必要がある。粒子径が500nmを超えると、感光性材料をゾル液に浸漬した場合でも、感光層の潜像部分内で拡散できずかつその潜像部分内に固着することもできない。ここで、使用する機能性粒子状材料の粒子径は、通常の遠心沈降法で測定することができる。シリカゾル粒子と機能性粒子状材料との共存は一般に、シリカゾル粒子が機能性粒子状材料表面に吸着することにより達成されるものと考えられる。このような機能性粒子表面へのシリカゾル粒子の吸着の有無は、ゼータ電位を測定することにより確認できる。例えば、非イオン性の界面活性剤を使って機能性粒子状材料を金属酸化物ゾル中に分散させた場合、ゼータ電位は-5~-25mVで安定化する。このことは、シリカゾルの吸着により、機能性粒子状材料表面にシラノール基が存在していることに起因すると考えられる。

【0110】あるいは、前記手段(2)において添加され得る機能性材料としては、水またはアルコールに溶解し、かつシリカゾルのシラノール基と相互作用する性質を有するものが使用可能である。このような機能性材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロースなどのアルコール性水酸基をもつポリマー、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)などのアミド基含有ポリマーが適している。このような機能性材料を潜像内に取り込ませることにより、得られる無機薄膜パターンに、前記機能性材料が分解しない温度で金属酸化物ゾルをゲル化させて柔軟性を、あるいは材料が分解する温度以上で金属酸化物ゾルをゲル化させて、前記機能性材料が分解した後、潜像部分に残る孔を利用して多孔性等の機能をそれぞれ付与することができる。

【0111】前記工程C')では、感光性材料の露光部分、すなわち、潜像部分を上記金属酸化物ゾルで処理するために、露光した感光層上に金属酸化物ゾルを塗布するかまたは感光性材料を金属酸化物ゾル中に浸漬する。パターン露光後の前記感光層上への金属酸化物ゾルの付与は、エアスプレー、エアレススプレー、ロールコーティー、カーテンフローコーター、メニスカスコーティー、インクジェットなどの常法の塗布によりあるいは、感光性材料を完全に浸漬できる大きさの槽に金属酸化物ゾルを満し、そこへ感光性材料を浸漬することによって達成できる。本発明では、金属酸化物ゾル溶液の管理が容易でありかつその使用量も少なくてすむことから、塗布法により潜像部分を処理することが特に好ましい。

【0112】金属酸化物ゾルの感光層の潜像部分への吸着速度を上昇させるために、アセトニトリル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのような感光層を膨潤させる非プロトン性有機溶媒を金属酸化物ゾル中に添加することが可能である。これらは好ましくは、金属酸化物ゾル中に1~20重量%の量で含有しうる。前記非プロトン

性有機溶媒の含有量が金属酸化物ゾルの20重量%を上回ると感光層の部分的な再溶解が生じ、得られる無機薄膜パターンを含む感光層の表面にピンホールの発生や膜厚ムラが発生する恐れがある。

【0113】このようにして得られた無機薄膜パターンを有する感光層を含む感光性材料は、水洗および/またはエアブローで吹き飛ばす方法などの方法により、余分の金属酸化物ゾル溶液を除去した後、乾燥される。乾燥は、一般に100°C以上で10分から2時間行われることが好ましいが、用いる基材や含有されている機能性材料等に悪影響を与えない範囲で乾燥条件を変化することができる。例えば、基材としてガラス基板を用い、前記金属酸化物ゾルとしてシリカゾルを使用した場合、400°C以上の温度で乾燥することにより、シリカゾルに含まれる有機置換基が脱離して金属酸化物薄膜に転化され得る。

【0114】本発明の方法の第2態様において、前記B')~C')の工程の繰り返し、すなわち、パターンの異なるマスクを用いて露光部分を逐次変えて、それぞれ異なる組成を有する機能性を発現し得る金属酸化物ゾル溶液で処理することにより、機能性の異なる部位を含む無機薄膜パターンを同一基材上に簡単にバーニングすることも可能である。

【0115】本発明の第2態様である無機薄膜パターンの形成方法において、光ディスク基板のプレグループのように、ガラス表面に凹凸が必要な場合は、図3に示すように、無機薄膜パターン302を上述の手順(図3中、工程(1')~(4'))で形成した後、次いで、図3(5')に示すように全面露光を行った後、残った感光層内の未反応のシラノール基を加熱により揮散させるかあるいは溶剤を用いて分解除去することにより、図3(6')に示す凹凸のある無機薄膜パターン402が得られる。加熱によって余分な感光層を除去する場合、200°C以上の温度において、10~60分の加熱条件で十分である。この場合、前記金属酸化物ゾルは、特に機能性材料等を含有する必要はなく、あるいは含有していてもそれによる撓水性等の機能性が形成される無機薄膜パターンにおいて発現されなくてもよい。

【0116】<レジストパターン形成方法>本発明はさらに、機能性パターン形成方法の第3態様として、図4に示すように、

工程(A')：本発明の感光性樹脂組成物を基材101上に塗布および乾燥して感光層102を形成する工程、

工程(B')：前記感光層102を紫外光および/または可視光110を発生する光源でバーニングマスク103を介して選択的に露光することにより、前記感光層の露光部にパターン状の潜像102'を形成する工程、および

工程(C')：感光層102'を含む基材101をアルカリ性の水溶液に浸漬して、前記露光部を現像する工程を含んで成るレジストパターン形成方法も提供する。

【0117】工程(A')および工程(B')；この2つの工

程は、上記機能性パターン形成方法のA)工程およびB)工程とそれぞれ同じ内容である。

【0118】工程(C")：本工程は、感光層内のパターン状に形成された潜像部分を、アルカリ性の水溶液に浸漬することにより、現像処理することである。このような現像処理により、前記感光層の露光部分に生じたシラノール基と現像剤であるアルカリ性の水溶液が反応し、露光部分が前記水溶液中に溶解することにより、未露光部が基材101上に「ポジ」型パターン502が形成される(図4中、工程(C")参照)。

【0119】現像剤として適したアルカリ性の水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン類が使用でき、特に濃度1～20重量%のものが好適に用いられる。前記現像剤には、感光層の露光部分、すなわち潜像部分のアルカリ性の水溶液への溶解速度を上昇させるために、アセトニトリル、ジオキサンおよびテトラヒドロフランのように、感光層を膨潤させ得る非プロトン性有機溶媒を、現像剤であるアルカリ性水溶液中に、好ましくは1～20重量%の量で添加してよい。上記アルカリ性の水溶液中の非プロトン性有機溶媒含有量が20重量%を上回ると、感光層の未露光部分までが現像剤によって溶解する恐れがあり、その結果、得られたレジストパターンの表面にピンホールが生じる恐れがある。

【0120】上記工程(C")では、アルカリ性水溶液による前記潜像部分の現像後、余分なアルカリ性水溶液を水洗および/またはエアブローにより除去し、次いで、通常100°C以上の温度において1分から1時間、感光性材料を乾燥させることにより、所望のレジストパターン膜502が得られる。

【0121】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0122】調製例1：直鎖状ポリシランの調製

攪拌機を備えた1000mlフラスコにトルエン400mlおよびナトリウム13.3gを充填した。このフラスコの内容物を、紫外線を遮断したイエロールーム中で111°Cに昇温し、高速攪拌することにより、ナトリウムをトルエン中に微分散した。ここにフェニルメチルジクロロシラン51.6gを添加し、3時間攪拌することにより重合を行った。その後、得られた反応混合物にエタノールを添加することにより、過剰のナトリウムを失活させた。水洗後、分離した有機層をエタノール中に投入することにより、ポリシランを沈澱させた。得られた粗製のポリシランをエタノールから3回再沈殿させることにより、重量平均分子量24,000の直鎖状ポリメチルフェニルシランを得た。

【0123】調製例2：ネットワーク状ポリシランの調製

フェニルメチルジクロロシランの量を51.6gから42.1gに変更すること、および新たにテトラクロロシラン4.1gを加えること以外は、調製例1と同様の操作を行い、重量平均分子量11,600のネットワーク状ポリメチルフェニルシランを得た。

【0124】調製例3：銀コロイドの調製

硝酸銀34gを1N硝酸200mlに溶解した硝酸酸性の硝酸銀水溶液を、非水溶性保護コロイドとしてソルスバース24,000(ゼネカ社製)9gを溶解したトルエン溶液36gと混合攪拌した。充分混合した後、室温において、銀イオンに対して5倍モル当量のジメチルアミノエタノール(以下、DMAEと略す；89ml)を、攪拌しながら瞬時に添加し還元反応を行った。発熱が収まった後、ウォーターバスにて60°Cに加熱し、2時間攪拌しながら反応した。反応後、濃褐色のトルエン層と無色透明な水層の2層に分離した。トルエン層のみを取り出し、洗浄を行った後、銀コロイドが30重量%になるようにトルエンで濃度を調整して銀コロイドのトルエン溶液を得た。TG-DTA測定により決定された固体分中の銀濃度は、70重量%であった。得られた銀コロイドは、粒径5nmであり、420nm付近にプラズモン吸収に基づく吸収ピークが認められた。

【0125】実施例1：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造(その1)

調製例1で得られた直鎖状ポリシラン100重量部および調製例3で得られた銀コロイドのトルエン溶液23.8重量部を、トルエン400重量部に溶解して、感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、ポリシランの紫外部の335nmの吸収が吸光度で1.5になるような膜厚で石英基板上にスピンドルコートして、感光性材料を得た。

【0126】実施例2：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造(その2)

調製例3で得られた銀コロイドのトルエン溶液の量を23.8重量部から47.6重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0127】実施例3：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造(その3)

調製例3の銀コロイドのトルエン溶液の量を23.8重量部から71.4重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0128】実施例4：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造(その4)

さらに、TSR-165(分子量930のメチルフェニルメトキシリコーン、東芝シリコーン製)50重量部を加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施

例1と同様にして感光性材料を得た。

【0129】実施例5：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造（その5）

さらに、TSR-165(分子量930のメチルフェニルメトキシリコーン、東芝シリコーン製)50重量部と、BTTB(3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、日本油脂製)15重量部を加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0130】実施例6：感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造（その6）

さらに、TSR-165(分子量930のメチルフェニルメトキシリコーン、東芝シリコーン製)50重量部、BTTB(3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、日本油脂製)15重量部およびTAZ-110(2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン、みどり化学製)10重量部を加えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0131】比較例1

調製例1で得られた直鎖状ポリシラン100重量部をトルエン400重量部に溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を、ポリシランに基づく紫外部：335nmの吸収が吸光度で1.5になるような膜厚で石英基板上にスピンドルコートして、感光性材料を得た。

【0132】比較例2

さらに、TSR-165(分子量930のメチルフェニルメトキシリコーン、東芝シリコーン製)50重量部を加えたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0133】比較例3

さらに、TSR-165(分子量930のメチルフェニルメトキシリコーン、東芝シリコーン製)50重量部と、BTTB(3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、日本油脂製)15重量部を加えたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、感光性樹脂組成物を調製した。その感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして感光性材料を得た。

【0134】感光性材料の感度評価

上記で製造した感光性材料に、日本電池製の超高压水銀灯CL-50-200A(500W)を用いて紫外線を照射し、ポリシランの335nmにおける吸光度が照射前の半分の値である0.75になるまでの時間を測定して、これを感度とした。なお、吸光度の測定には、大塚電子製分光光度計MCPD-1000を用いた。結果を表1にまとめる。また、光干渉フィルターを用いて400nm以下の紫外線をカットし、可視光のみの感度の評価を上記と同様に行った。結果を表2に

まとめる。

【0135】

【表1】

(1) 光干渉フィルター無し

	銀コロイド 添加量(重量%)	露光波長域	感度 (秒)
実施例1	5	紫外線	20
実施例2	10	紫外線	16
実施例3	15	紫外線	12
実施例4	5	紫外線	16
実施例5	5	紫外線	11
実施例6	5	紫外線	5
比較例1	0	紫外線	60
比較例2	0	紫外線	40
比較例3	0	紫外線	25

【表2】

(2) 光干渉フィルター使用 (400nm以下カット)

	銀コロイド 添加量(重量%)	露光波長域	感度 (秒)
実施例1	5	可視光	25
実施例2	10	可視光	19
実施例3	15	可視光	14
実施例4	5	可視光	19
実施例5	5	可視光	13
実施例6	5	可視光	7
比較例1	0	可視光	∞
比較例2	0	可視光	∞
比較例3	0	可視光	120

表2中、「 ∞ 」は露光による変化がなかった（すなわち、ポリシランが分解しなかった）ことを示す。

【0136】調製例4：ゾルゲル着色法で使用する着色液の調製

テトラエトキシシラン168g、メチルトリエトキシシラン84g、イオン交換水250gおよびエタノール96gを、1000ccのビーカーに入れ、マグネットチックスターラーを用いて攪拌しながら、35%濃塩酸1.92gを加えた。液温を20°Cに保ちながら15分間攪拌を続けたところ、透明で均質なシリカゾルが得られた。このシリカゾル56g、イオン交換水139gおよびカラーフィルター用ノニオン顔料ペーストであるレッドAQ-866(御国色素製)50gを300ccのビーカーに入れ、30分攪拌した後、エタノール40gを添加してレッド着色用のゾルを調製した。

【0137】また、レッドAQ-866の代わりに、グリーンAQ-016(御国色素製)、ブルーAQ-010(御国色素製)またはブラックAQ-022(御国色素製)を用いて、グリーン着色用、ブルー着色用およびブラック着色用のゾルをそれぞれ調製した。

【0138】調製例5：染色法で使用する着色液の調製

ピクトリアブルーBH(保土谷化学製、塩基性染料)2g、イオン交換水178gおよびアセトニトリル20gを混合してブルーの染色液を調製した。アストラフロキシンFF(保土谷化学製の塩基性染料)2g、イオン交換水178gおよびアセトニトリル20gを混合してレッドの染色液を調製した。ブリリアントベーシックシアニン6GH(保土谷化学製の塩基性染料)1g、イエロー7GLH(保土谷化学製の塩基性染料)1.4gでグリーンの染色液を調製した。

【0139】得られた3種の染色液の吸着速度は、ブルーが最も速く、順次レッド、グリーンの順であることをシリカゲルクロマトグラフィーにより確認した。

【0140】調製例6: 電着法で使用する着色液の調製
CIピグメントレッド177 80g、CIピグメントイエロー-83 20g、ポリカルボン酸系界面活性剤キャリボンB(三洋化成製)30gおよびイオン交換水300gを混合し、サンドミルを用いて10時間分散した。加圧沪過後の分散液に、イオン交換水を加えて顔料濃度が10%になるように調製した。さらにアセトニトリルを、その含有量が全体の10%になるように加えて、レッド着色用電着液を調製した。顔料としてCIピグメントグリーン36 80gおよびCIピグメントイエロー-83 20gを用いて、上記と同様の手順により、グリーン着色用電着液を調製した。顔料としてCIピグメントブルー-15 80gおよびCIピグメントバイオレット23 20gを用いて、上記と同様の手順により、ブルー着色用電着液を調製した。顔料としてCIピグメントブラック7 100gを用いて、上記と同様の手順により、ブラック着色用電着液を調製した。

【0141】調製例7: シランカップリング着色法で使用する着色液の調製
CIピグメントレッド177 80g、CIピグメントイエロー-83 20g、ノニオン系界面活性剤ノニポール300(三洋化成製)30g、シランカップリング剤KBM-403 20gおよびイオン交換水300gを混合し、サンドミルを用いて10時間分散した。加圧沪過後の分散液にイオン交換水を加えて、顔料濃度が3.5%になるように調製した。さらにアセトニトリルを、その含有量が全体の10%になるように加えた後、塩酸を用いてpHを2.5に調節することにより、レッド着色液を調製した。顔料としてCIピグメントグリーン36 80gおよびCIピグメントイエロー-83 20gを用いて、上記と同様の手順により、グリーン着色液を調製した。顔料としてCIピグメントブルー-15 80gおよびCIピグメントバイオレット23 20gを用いて、上記と同様の手順により、ブルー着色液を調製した。また、顔料としてCIピグメントブラック7 100gを用いて、上記と同様の手順により、ブラック着色液を調製した。

【0142】実施例7: 着色パターン形成用感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性材料の製造(その1)
調製例2で得られたネットワーク状ポリメチルフェニルシラン100重量部、調製例3で得られた銀コロイドのトルエン溶液23.8重量部、TSR-165(分子量930のメチルフ

ェニルメトキシリコン、東芝シリコン製)50重量部、およびBTTB(3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、日本油脂製)15重量部をトルエン1575重量部に溶解して、着色パターン形成用感光性樹脂組成物を得た。この着色パターン形成用感光性樹脂組成物を5cm×5cmの液晶用ガラス基板上にスピンドコートし、80°Cで10分間乾燥して、膜厚2.0μmの感光性材料を得た。

【0143】実施例8: ゾルーゲル着色法を用いたカラーフィルターの製造

実施例7で得られた感光性材料上に、90μm×90μmのカラーフィルターのレッド用画素パターンが形成された3インチ角のネガマスクを重ねて積層体を形成した。得られた積層体に超高压水銀灯を用いて0.2J/cm²の光量の紫外線で露光した。ネガマスク(i)を除去した後、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例4で得られたレッド用着色ゾル溶液に2分間浸漬した。その後、水洗し、100°Cで10分間乾燥を行った。

【0144】次に、前記のネガマスク(i)の代わりに、カラーフィルターのブルー用画素パターンが形成されたネガマスク(ii)を、前記レッド画素の20μm横に重ねた後、上記と同様の方法および条件で露光を行い、ブルー画素用潜像を形成した。その後、調製例4で得られたブルー用着色ゾルを用いて、レッドと同様の操作を行い2色目の着色を行った。同様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスク(iii)および調製例4で得られたグリーン用着色ゾルを用いて3色目の着色を行った。最後に、ネガマスクを用いずに一括露光を行い、各色の画素間に存在していた幅20μmの未露光部分を露光した。調製例4で得られたブラック着色用ゾルを用いて着色を行うことにより、画素間に遮光膜を形成して、カラーフィルターを得た。

【0145】得られたカラーフィルターは混色がないことが確認できた。また、このカラーフィルターの分光透過率を、大塚電子製分光光度計MCPD-1000を用いて測定したところ、R: 5%(波長510nm)、G: 8%(波長450nm)、7%(波長650nm)、B: 4%(波長600nm)であった。

[ただし、Rはレッド画素領域、Gはグリーン画素領域、およびBはブルー画素領域を意味する。以下、同様。]

【0146】比較例4

銀コロイドを用いないこと以外は、実施例8と同様の操作を行い、感光性材料を得た。実施例7で得られた感光性材料の代わりに、ここで得られた感光性材料を用いる以外は、実施例8と同様の操作を行いカラーフィルターを得たが、着色状態が不十分であった。このカラーフィルターの分光透過率はR: 32%(波長510nm)、G: 36%(波長450nm)、B: 23%(波長600nm)であった。

【0147】実施例9: ブラックマトリクスの入った感光性材料の製造

実施例7で得られた着色パターン形成用感光性樹脂組成物を、5cm×5cmの金属クロム遮光膜が付いた液晶用ガラス基板上にスピンドルコートし、80°Cで10分間乾燥して、膜厚2.0μmの感光性材料を得た。

【0148】実施例10：電着法用感光性材料の作成
金属クロム遮光膜が付いた液晶用ガラス基板に代えて、ITOが付いた液晶ガラス基板を用いること以外は、実施例9と同様の操作を行い、感光性材料を得た。

【0149】実施例11：染色法を用いたカラーフィルターの製造

実施例9で得られた感光性材料上に、90μm×90μmのカラーフィルターのブルー用画素パターンが形成された3インチ角のネガマスク(i)を重ねて積層体を形成した。得られた積層体に、超高圧水銀灯を用いて0.2J/cm²の光量の紫外線を露光した。ネガマスク(i)を除去した後に、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例5で得られたブルーの染色液に2分間浸漬した。その後、水洗し、100°Cで10分間乾燥を行うことにより、ブルー画素パターンが形成された。

【0150】次に、前記ネガマスク(i)の代わりに、カラーフィルターのレッド用画素パターンが形成されたネガマスク(ii)を、ブルー画素の20μm横に重ねた後、上記と同様の方法および条件で露光を行い、ブルー画素用潜像を形成した。その後、調製例5で得られたレッド着色用電着液を用いて、ブルーと同様の操作を行い、2色目の着色を行った。同様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスク(iii)および調製例5で得られたグリーンの染色を用いて3色目の着色を行うことにより、カラーフィルターを形成した。このカラーフィルターの分光透過率はR：6%(波長510nm)、G：8%(波長450nm)、7%(波長650nm)、B：4%(波長600nm)であった。

【0151】実施例12：電着法を用いたカラーフィルターの製造
実施例10で得られた感光性材料上に、90μm×90μmのカラーフィルターのレッド用画素パターンが形成された3インチ角のネガマスク(i)を重ねて積層体を形成した。得られた積層体に、超高圧水銀灯を用いて0.2J/cm²の光量の紫外線に露光した。このネガマスク(i)を除去した後に、潜像が形成されたフィルター材料を、調製例6で得られたレッド着色用電着液に浸漬し、50Vの定電圧で30秒間電着を行った。その後、水洗し、100°Cで10分間乾燥を行うことにより、レッド画素パターンが形成された。

【0152】次に、上で用いたネガマスク(i)の代わりに、カラーフィルターのブルー用画素パターンが形成されたネガマスク(ii)を、レッド画素の20μm横に重ねた後、露光を行い潜像を形成した。その後、調製例6で得られたブルー着色用電着液を用いて、レッド画素に関する操作と同様の操作を行い、2色目の着色を行った。同

様に、カラーフィルターのグリーン用画素パターンが形成されたネガマスク(iii)および調製例6で得られたグリーン着色用電着液を用いて3色目の着色を行った。最後に、ネガマスクを用いずに露光を行い、各色の画素間に存在していた幅20μmの未露光部分を露光した。露光後、調製例5で得られたブラック着色用電着液を用いて電着を行うことにより、各画素間に遮光膜が形成されたカラーフィルターが得られた。このカラーフィルターの分光透過率はR：7%(波長510nm)、G：5%(波長450nm)、4%(波長650nm)、B：5%(波長600nm)であった。

【0153】実施例13：シランカップリング法を用いたカラーフィルターの製造

調製例4で得られたレッド着色用、グリーン着色用、ブルー着色用およびブラック着色用のゾルの代わりに、調製例7で得られたレッド、グリーン、ブルーおよびブラック着色液をそれぞれ用いること以外は、実施例8と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターの分光透過率はR：6%(波長510nm)、G：8%(波長450nm)、7%(波長650nm)、B：5%(波長600nm)であった。

【0154】実施例14：エアレススプレーによる塗布
ゾル溶液に2分間浸漬する代わりに、ウェット膜厚が50μmになるようにエアレススプレーを用いて塗布する以外は、実施例8と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターは、実施例8で得られたものと同等の性能を示した。

【0155】実施例15：ドクターブレードによる塗布
ゾル溶液に2分間浸漬する代わりに、ウェット膜厚が50μmになるようにドクターブレードを用いて塗布する以外は、実施例8と同様の操作を行い、カラーフィルターを得た。このカラーフィルターは、実施例8で得られたものと同等の性能を示した。

【0156】調製例8：薄膜パターン形成方法に用いるシリカゾルの調製

テトラエトキシシラン13g、エタノール20g、およびイオン交換水13gを200ccのビーカーに入れ、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら、35%濃塩酸0.1gを加えた。液温を30°Cに保ち2時間攪拌を続けた後、イオン交換水43gおよびアセトニトリル10gを加え、シリカゾルを得た。

【0157】実施例16：薄膜パターン形成方法

実施例2で得られた感光性樹脂組成物を、縦5cm×横5cm×厚さ0.11cmのガラス基板上にスピンドルコーターを用いて乾燥膜厚が2μmになるように塗布した。こうして得られた薄膜パターン形成用積層体上に石英製フォトマスクを重ね、0.2J/cm²の光量の紫外線で露光した。フォトマスク除去後、潜像が形成された積層体を調製例7のゾルに5分間浸漬した。浸漬後、水洗を行い200°Cで30分乾燥させることによりシリカゲルのパターン薄膜を得た。さらに、この薄膜パターン形成積層体に、紫外線を

0.2J/cm²の光量で、マスクを用いずに全面照射した。これを200°Cで30分間乾燥を行うと、1回目の露光で形成されたシリカゲルのパターン以外の感光層部分は揮発分解して、ガラス基板上にはシリカゲルの薄膜の凹凸パターンが形成された。さらにこれを600°Cで30分焼成することにより、このシリカゲルは完全な酸化ケイ素のガラスに変化した。形成された凹凸プロファイルを、日本真空製；表面形状測定装置デクタック3STで測定すると、高さ0.5μmのプレグループが形成されていることが確認された。このように薄膜パターン形成方法によれば、スタンパー法やエッティング法を使わずにガラス表面の微細凹凸加工が可能となる。

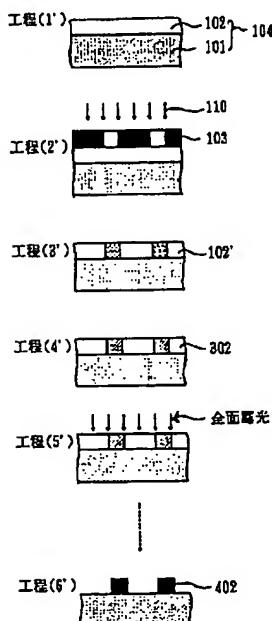
【0158】比較例5

実施例2で得られた感光性樹脂組成物の代わりに調製例1で得られたポリシランの10重量%トルエン溶液を用いて、実施例17と同様の操作を行ったが、十分な凹凸パターンは得られなかった。

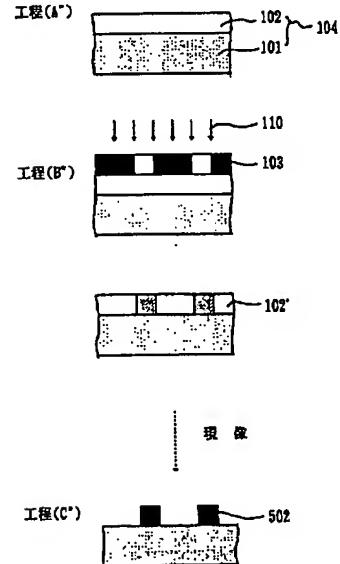
【0159】実施例17：レジストパターン形成方法

実施例2で得られた感光性樹脂組成物を、縦5cm×横5cm×厚さ0.11cmのガラス基板上にスピンドルコーターを用いて乾燥膜厚が2μmになるように塗布した。得られたレジストパターン形成用積層体上に石英製フォトマスクを重ねて、0.2J/cm²の光量の紫外線に露光させた。フォトマスク除去後に、潜像が形成された積層体を2%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬した。浸漬後、水洗を行い100°Cで30分乾燥させることによりレジストパターンを得た。得られた凹凸プロファ

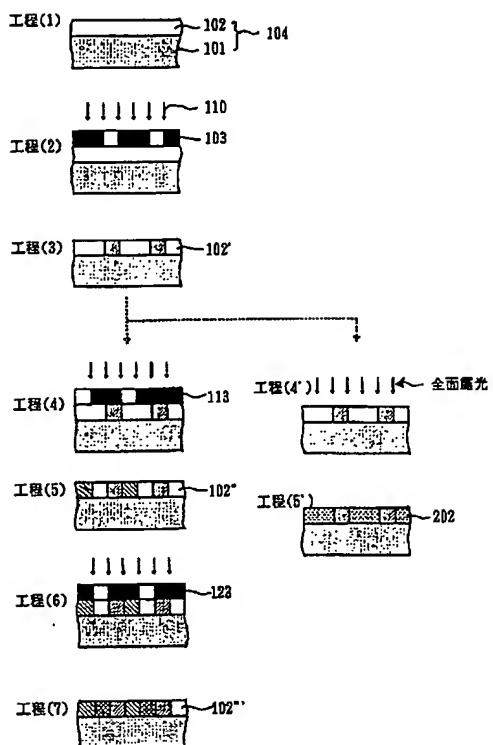
〔図3〕



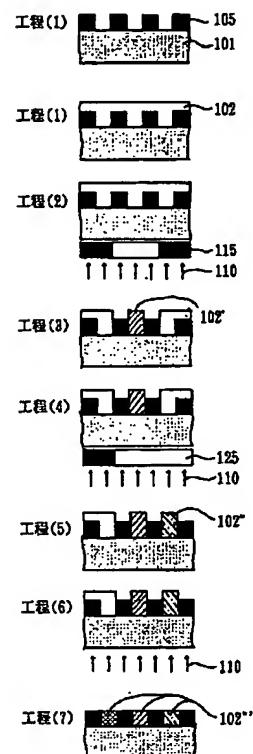
【图4】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB13 AB16 AC01
 AD03 BD20 BD23 BF30 CA00
 CC02 CC03 CC08 CC20 FA06
 FA17 FA37
 2H048 BA19 BA62
 2H091 FA02Y FB04 FB12 FB13
 FC01 FC06 FC10 LA12